



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 41 889 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 41 889.1
㉑ Anmeldetag: 18. 12. 91
㉒ Offenlegungstag: 24. 6. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
A 62 D 3/00
C 04 B 18/08
C 04 B 18/30
C 04 B 20/02
B 09 B 3/00
// C 02 F 1/62

DE 41 41 889 A 1

㉔ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE;
Gips-Schüle-Stiftung, 7000 Stuttgart, DE

㉕ Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000
München

㉖ Erfinder:

Meinhardt, Stefan, 7410 Reutlingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von
Schwermetallen aus festen, Schwermetalle enthaltenden
Abfallstoffen durch Aufschlämmen des Abfallstoffes in
Wasser oder aus Schlämmen von Abfallstoffen, das dadurch
gekennzeichnet ist, daß der Schlämme Chitosan oder Tannin
oder ein Gemisch dieser Verbindungen zugesetzt wird, die
Schlämme gegebenenfalls unter Rühren stehengelassen
wird und anschließend von der Schlämme die festen
Bestandteile abgetrennt werden und die Lösung, die die
Schwermetalle enthält, in an sich bekannter Weise entsorgt
wird.

DE 41 41 889 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus festen Stoffen, die bei der Abfallbeseitigung anfallen, oder aus Schlämmen von Abfallstoffen.

Die Schwermetallbelastung gewerblicher Abwässer, Flugaschen aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen, Klärschlämme und Hausmüll, führt bei der Entsorgung zu großen Schwierigkeiten. Oft wird der vom Gesetzgeber zulässige Grenzwert überschritten. Insbesondere ist die Entsorgung von Sondermüll schwierig.

Schwermetalle finden sich vor allem in gewerblichen Abwässern, Flugaschen aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen, Klärschlämmen und Hausmüll. Darin enthaltene lösliche Schwermetalle reichern sich zunehmend in Pflanzen, Böden, Flüssen und Seen an und wirken teilweise stark toxisch.

Je nach der Art des Sondermülls werden unterschiedliche Methoden angewandt, um die schwermetallangereicherten Produkte zu entsorgen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der möglichen Verfahren bei der jeweiligen Art des Sondermülls:

Flugaschen	Klärschlämme	Gewerbliche Abwässer	Hausmüll
Auswaschen in Waschtürmen, Fällen der lösl. Schwermetalle durch klassische Methoden	Lagerung auf spez. Deponie	Flockulation/Fällung	Sorptive Entfernung
Einschmelzen zu glasartigen Massen	Verbrennung u. Lagerung auf spez. Deponie	Kiesfilter oder Selektivfilter Ionentauscher, Umkehrosmose	
		Kombination dieser Verfahren	

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, Schwermetalle aus Schlämmen und Aschen zu entfernen, um die Schwermetallkonzentration soweit zu verringern, daß das Metall einer wirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden kann.

Im folgenden soll auf den Stand der Technik kurz eingegangen werden:

1. Flugaschen

Schwermetallanteile in Flugaschen werden oft mit saurem Wasser aus dem Aerosol in Waschtürmen ausgewaschen. Die ins Waschwasser überführten löslichen Schwermetallsalze fällt man gewöhnlich nach der klassischen Methode.

Weitere Möglichkeiten bestehen im Einschmelzen der Flugaschen zu einer glasartigen Masse.

2. Klärschlämme

Ca. 50% der Klärschlämme können landwirtschaftlich genutzt werden.

Bei Überschreitung der Grenzwerte handelt es sich um Sondermüll. In diesem Fall wird der Klärschlamm häufig einer Verbrennung unterzogen oder auf besonderen Deponien gelagert.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, Schwermetalle aus diesen Schlämmen zu entfernen, um die Schwermetallkonzentration so weit zu verringern, daß das Material einer landwirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden kann.

3. Gewerbliche Abwässer

Je nach Herkunft der Abwässer schwankt deren Zusammensetzung sehr stark. So unterscheiden sich die Abwässer eines Galvanikbetriebes von denen eines metallverarbeitenden Betriebes oder einer Gerberei.

Aufgrund dieser großen Verschiedenheit existieren gegenwärtig Reinigungsverfahren, die auf die spezielle Zusammensetzung der Abwässer abgestimmt sind. Die umfassende Anwendung eines Verfahrens ist bisher nicht möglich.

Stark cyanidhaltige Abwässer können zwar annähernd cyanidfrei gestellt werden, ihr Schwermetallgehalt jedoch nur teilweise. Stark eisenhaltige Abwässer können mit oxidativ wirkenden Bakterien versetzt werden. Das so erhaltene Fe^{3+} läßt sich mit den übrigen Schwermetallen als Hydroxyd fällen. Dieses Verfahren läßt sich jedoch nur für spezielle Schwermetalle anwenden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Überführung schwerlöslicher Stoffe in Sulfate, die leichter löslich sind. Für Kupfer und Blei versagt diese Methode.

4. Hausmüll

Speziell beim Hausmüll wird versucht, die vorhandenen Schwermetalle sorptiv zu entfernen (EP-A 1 87 118). Bei den beschriebenen Entsorgungsmöglichkeiten lassen sich die dabei anfallenden Produkte prinzipiell in zwei Hauptgruppen einteilen:

5

1. Wäßrige Phasen

Neben dem Hauptvorkommen in Form von gewerblichen Abwässern bzw. wäßrigen Bestandteilen von Schlämmen oder ihrer Verarbeitungsprodukte, erhält man diese beim Auswaschen von Aerosolen, wie z. B. Flugaschen aus der Müllverbrennung.

10

Hier bieten sich mehrere Möglichkeiten, die gelösten Schwermetalle aus der Lösung zu entfernen:

- Umkehrosmose
- Sorption
- Ionentauscher
- Fällung/Flokulation
- Kombination dieser Verfahren.

15

2. Feste Phasen

20

Neben dem Feststoffgehalt in wäßrigen Schlämmen liegt das Hauptvorkommen bei den Flugaschen und deren Filtrerrückständen.

Zur Entsorgung dieser Rückstände sind zwei Wege denkbar:

25

- a) Entfernen der Schwermetalle aus den Aschen durch Auswaschung im Wachstum.
- b) Überführung der leichter löslichen Schwermetallverbindungen in möglichst schwerlösliche Systeme, um diese dann in physiologisch unbedenklicher Form als Füllstoffe weiter zu verwerten.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich diese eingebauten schwerlöslichen Schwermetalle nicht völlig inert verhalten (Langzeitkorrosion, Migration etc.).

30

Der aus physiologischer Sicht unbedenklichere Weg ist die möglichst vollständige Entfernung der Schwermetallverbindungen aus den festen Phasen. Mit den üblichen Waschmethoden kann dies nicht erzielt werden, da nur die leichtlöslichen Bestandteile entfernt werden.

Sämtliche oben genannten Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Abfall sind jedoch nicht zufriedenstellend. Die verbleibende Schwermetallkonzentration ist zu hoch.

35

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem die Schwermetalle aus festen Abfallstoffen, insbesondere aus Sondermüll, auf einfache und leichte Weise soweit wie möglich entfernt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren soll insbesondere die Entfernung von fast allen im Sondermüll vorkommenden Schwermetallen ermöglichen und nicht auf ein oder zwei Schwermetalle, wie bei den bekannten Verfahren, beschränkt sein. Das erfindungsgemäße Verfahren soll eine einwandfreie Entsorgung von Problemabfällen ermöglichen und auf einfache Weise preiswert durchzuführen sein. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Produkte sollen auf leichte Weise entsorgt werden können.

40

Die Anmelderin hat zahlreiche Versuche durchgeführt und überraschenderweise gefunden, daß durch die Bildung von Chelatkomplexen stabile Schwermetallverbindungen in lösliche Komplexe überführt werden können, so daß sich diese in der wäßrigen Phase lösen. Somit können die Schwermetalle in Lösung von dem festen Stoff abgetrennt und in an sich bekannter Weise entsorgt werden.

45

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus festen, Schwermetalle enthaltenden Abfallstoffen durch Aufschlätzen des Abfallstoffes in Wasser oder aus Schlämmen von Abfallstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Schlamm Chitosan oder Tannin oder ein Gemisch dieser Verbindungen zugesetzt wird, die Schlamm gegebenenfalls unter Rühren stehengelassen wird und anschließend von der Schlamm die festen Bestandteile abgetrennt werden und die Lösung, die die Schwermetalle enthält, in an sich bekannter Weise entsorgt wird.

50

Die Anmelderin hat überraschenderweise gefunden, daß nur Tannin und Chitosan als Chelatbildner geeignet sind. Viele der bekannten chelatbildenden Verbindungen, nämlich Ethylendiamintetra-Essigsäure (EDTA), Nitrioloessigsäure (NTA), Diethylen-triamino-penta-essigsäure (DTPE), Salicylat, Weinsäure bzw. Tartrate und Ethylendiamin bzw. seine Derivate sind überraschenderweise bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als chelatbildende Verbindungen nicht geeignet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Chitosan bzw. Chitin und Tannin verwendet.

55

Chitin ist ein natürliches Abfallprodukt, das bei der Verarbeitung von Muscheln und Krebsen in großen Mengen anfällt und normalerweise auf Halden abgelagert wird.

60

Tannin ist ein Naturprodukt, das in großen Mengen anzutreffen ist. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sowohl Chitin bzw. Chitosan als auch Tannin Schwermetallchelate bilden.

Unter Chelaten werden schwerlösliche bei Normaltemperatur und ohne höheren Druck ausfallende organische Metallverbindungen verstanden. Bei richtiger Anordnung und Dosierung der organischen Komponente ist somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einwandfreie Versorgung von in wäßrige Phase überführtem Problemabfall möglich. Übliche Entsorgungsmethoden mit den klassischen Fällungsmitteln sind bei geringerer Metallverseuchung akzeptabel, bei höherem Salzgehalt (Metallsalz) ist die Wirkung nicht ausreichend.

65

Chitosan und Tannin besitzen gegenüber den einzelnen Schwermetallen unterschiedliche Reaktivitäten, die sich allerdings gegenseitig ergänzen. So wird Kupfer von Tannin nur schwach, von Chitosan jedoch stark gebunden. Umgekehrt verhält es sich bei der Reaktion mit Zink und Cadmium. Es ist daher bevorzugt, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Gemisch aus Tannin und Chitosan zu verwenden.

Werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Gemische aus Chitosan und Tannin verwendet, so können das Chitosan und das Tannin in beliebigen Mengen miteinander vermischt sein. Ein solches Gemisch wird vorab hergestellt und kann beispielsweise 10 bis 90% Tannin und 90 bis 10% Chitosan, bezogen auf das Gesamtgemisch, enthalten. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, Gemische zu verwenden, die 50% Tannin und 50% Chitosan enthalten. Die Zusammensetzung des Gemisches richtet sich jedoch nach der Zusammensetzung des Abfallproduktes bzw. der Schlämme.

Chitosan wie auch Tannin sind überraschenderweise bei hohem Metallsalzanteil wirkungsvoll. Preislich sind sie, da sie Abfallprodukte sind, von besonderem Reiz.

Es wurden Versuche mit einer Asche aus verbranntem Klärschlamm, die aus Wirbelschichtöfen bei 850°C erhalten wurde (WSO) und mit einer Asche aus Sonderabfällen, die bei 1200°C in Drehrohröfen erhalten wurde (DRO), durchgeführt (Herkunft EbS, Wien-Simmering). Als komplexbildende Mittel wurden Chitosan, Tannin und zum Vergleich Sulfitablauge untersucht. Die Sulfitablauge besitzt nur eine geringe Neigung zur Schwermetallbindung. Die zahlenmäßige Erfassung der Versuchsergebnisse sowie die Versuchsparameter und die Probenzusammensetzung sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Alle Proben lagen als wäßrige Schlämme vor. Die Asche aus verbranntem Klärschlamm (WSO) setzt keine Schwermetalle oberhalb der Nachweisgrenze in Wasser frei. Bei der Asche aus Sonderabfällen (DRO) können im Wasser jedoch höhere Zink- und Cadmiumwerte nachgewiesen werden.

Die Analysenergebnisse lassen den Schluß zu, daß die eingesetzten Komplexbildner speziell im Falle von Aschen aus Sonderabfällen dem Schlamm Schwerlösliche Schwermetalle entziehen. Dies läßt auf hohe Stabilitätskonstanten der gebildeten Verbindungen schließen, insbesondere auf Unterschiede im Löslichkeitsprodukt.

Die Löslichkeit von Chitosan ist pH-Wert abhängig und nur bei pH-Werten 5–6 vollständig erzielbar, so daß ein Ausfällen gebildeter Schwermetallkomplexe durch pH-Wert-Steuerung möglich ist und aus der wäßrigen Lösung entfernt werden kann.

Tannin und Chitosan ergänzen sich in ihrer Wirkungsbreite. Durch Simultaneinsatz beider Agentien ist ein System zu erwarten, welches das gesamte Spektrum der untersuchten Schwermetalle in hohem Maße durch Komplexbildung bindet.

Tabelle 1

Zusammensetzung	
Nr. 1: (Vergleich)	10 g WSO 5 g Sulfitablauge 100 g Wasser
Nr. 2: (Vergleich)	10 g DRO 100 g Wasser
Nr. 3: (Vergleich)	10 g WSO 100 g Wasser
Nr. 4: (erfindungsgemäß)	10 g WSO 1 g Tannin 100 g Wasser
Nr. 5: (erfindungsgemäß)	10 g DRO 1 g Chitosan 100 g Wasser
Nr. 6: (erfindungsgemäß)	10 g DRO 1 g Tannin 100 g Wasser

Analysenwerte

Element	Proben-Nr. 1	2	3	4	5	6	5
Cu	2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	108	1,3	
Pb	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,8	< 2,0	
Sn	alle Proben < 3,0						
Cr	< 0,5	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	10
Zn	1,18	286	< 0,05	< 0,05	154	344	
Cd	< 0,05	14,8	< 0,05	< 0,05	1,38	22,7	

alle Angaben in ppm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus festen, Schwermetalle enthaltenden Abfallstoffen durch Aufschlänmen des Abfallstoffes in Wasser oder aus Schlämmen von Abfallstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schlämme Chitosan oder Tannin oder ein Gemisch dieser Verbindungen zugesetzt wird, die Schlämme gegebenenfalls unter Rühren stehengelassen wird und anschließend von der Schlämme die festen Bestandteile abgetrennt werden und die Lösung, die die Schwermetalle enthält, in an sich bekannter Weise entsorgt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abfallstoffe Flugaschen aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen und Abfallstoffe aus Hausmüll verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schlämmen Klärschlämmen oder Hausmüllschlämmen verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abfallstoffe Filtrerrückstände, die bei der Abfallbeseitigung anfallen, verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf den Abfallstoff, 5 bis 20% Tannin oder Chitosan oder deren Gemisch zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlämme nach der Zugabe des Chitosans, Tannins oder des Gemisches davon, 5 Stunden bis 5 Tage gealtert wird.

- Leerseite -